

(Memoirs of the Faculty of Education and Human Studies)
 (Akita University (Natural Science))
 64, 9 - 14 (2009)

パソコンとセンサーを活用した反応熱測定

高橋 敏 (秋田大学教育学研究科)

岩田 吉弘 (秋田大学教育文化学部)

本研究は、高等学校化学における実験課題をパソコンとセンサーを活用することで、より正確かつ簡便な測定法を開発し、実験教材の改善を目的とした。高等学校化学の実験課題として、広く実践されている一方、定量的な考察が難しい反応熱の測定とヘスの法則を取り上げた。ステンレス製温度センサーによる温度測定の高感度化、パソコンによる自動測定、データ解析におけるグラフフィッティングにより、正確で簡便な熱量測定を行った。さらに、水熱量計と定電力ヒーターにより、反応容器の熱容量を測定し、熱の損失を考慮した反応熱の算出を行った。その結果、実験結果と文献値が誤差1%以内で一致し、定量的にヘスの法則を理解できる実験教材を開発したので報告する。

キーワード：化学実験教材，反応熱，ヘスの法則，センサー，熱容量，CBL

1. はじめに

平成11年3月に発表された高等学校学習指導要領で、理科、第3隸「観察、実験の過程での情報の収集・検索、計測・制御、結果の集計・処理などにおいて、コンピュータや情報通信ネットワークなどを積極的に活用すること。」となっている¹⁾。

現状はパソコンが各教室に1台配置されており、観察実験の過程での情報収集・検索は可能となっている。また、情報処理室での実験結果の集計・処理も行われるようになった。しかしながら、実験観察の計測・制御でのパソコンの利用はまだまだ少ない。その原因は実験室にセンサーはあるが、パソコンに接続し、解析するソフトがないことにある。現行の化学Iの教科書(8種類)の中で、パソコンを利用した実験を取り上げているのは、反応熱の測定と中和反応のpH曲線の作成について2種類の教科書で取り上げられているにすぎない。

一方、アメリカ合衆国では、コンピュータを観察・実験を支援する知的な道具として位置づける視点から、CBL (Computer Based Laboratory) という考え方があり、コンピュータを理科実験室に設置し、実験の過程での観察や測定・制御、データ解析、通信に利用することが考えられている。そこで、1970年代末から、教育現場で利用できるセンサーとコンピュータを接続したシステムとデータ処理のプログラムの開発が進められ、市販

品も多く、普及している。

観察・実験を行う過程でのパソコンの利用では、観察・実験の代替としてではなく、自然を調べる活動を支援し、強化し、触発することを助ける知的で創造的な道具として位置づけが重要である²⁾。そのような観点から本研究室では、CBLを用いた「水の凝固と融解」、「気体の圧力と温度の関係」及び「中和滴定」の教材開発を行ってきた³⁾。

高等学校化学Iにおける「化学反応と熱」の分野では、中学校の指導内容である「化学変化とエネルギー」の考えを発展させ、化学反応が物質の持つエネルギーの増減であることを理解させることが目標である。発熱・吸熱反応の理解のためのホカロン・ヒエロンなどを用いた実験は、生徒にとっては関心の高い内容だが、反応に伴う熱の出入りについて、定量的に扱えることを理解させることができない。

生徒には、具体的な物質や代表的な事例について観察・実験を通して探求させ、基本的な概念や原理・法則を理解させ、それを応用する能力を育成することが大事である。「化学変化と熱」の分野は、エネルギー図や熱化学方程式など、数学的扱いを重視する内容であるため、その実験教材では化学反応における定量的な熱量測定が求められる。その反応熱は、化学IIにおける「化学反応のしくみ」の基礎となるため、その理解が重要である。

反応熱や反応比など化学反応における量的変化を扱う分野では、反応式と関係法則から結果を予想し、実験結

果からその関係法則を考察する教材と、逆に実験結果から一定の規則性を見だし、関係法則を理解させる実験教材がある。特に後者の場合、実験値に含まれる系統誤差や偶然誤差が大きい場合は実験結果から規則性を見出す事が困難となり、関係法則の正しい理解が得られない場合がある。ヘスの法則について以下の3種の反応熱をそれぞれ測定し、この法則を理解させる実験教材がある。

- ① 固体水酸化ナトリウムの水への溶解熱
- ② 水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液の中和反応熱
- ③ 固体水酸化ナトリウムと塩酸水溶液の溶解 + 中和熱

この実験教材では、反応熱は変化する前の状態と変化後の状態だけで決まり、その変化の経路には無関係であることを実験から考察させ、ヘスの法則を理解させる。教科書で紹介されている実験教材では、それぞれの反応はポリスチレン製のサーモカップ中で行われ、反応熱による容器内の温度変化を温度計で生徒が読み取り、グラフ化されている。さらに外挿法によって反応熱を計算するが、その結果は文献値とは一致しない。このため教科書の実験例では、ヘスの法則は形式的に成り立つことが示されているが、各反応熱は文献値より小さく記載される場合もある。

その得られた反応熱が文献値より小さくなるのは反応容器からの熱の損失が大きいためである。また、ガラス製の温度計の熱容量が大きく、温度変化の測定感度が低いためと考えられる。

そこで、本研究では熱容量の小さいステンレス製温度センサーとパソコンによる自動測定とグラフフィッティングによる外挿法の精度を上げて反応熱の算出を試みた。ここでは、高校の物理実験用に広く使われている水熱量計を反応容器に用いることで熱の損失を小さくし、別に定電力ヒーターを利用して、水熱量計の熱容量を測定した。その実験結果は文献値とよく一致し、ヘスの法則を理解できる実験教材を開発した。

2. 実験操作

2.1 装置

装置の概要を図1に示す。反応容器は、島津製水熱量計（銅製容器、取手付き銅製攪拌棒）を使用し、温度計差し込み口に温度センサー（TMB-BTA, Vernier）を固定した。温度センサーの信号はインターフェイス（Vernier LabPro, Vernier）を介してパソコン（VersaPro VA65H, NEC）に伝えられ、データ解析プログラム（Logger Pro3, Vernier）によって画面表示、データ保存を行った。

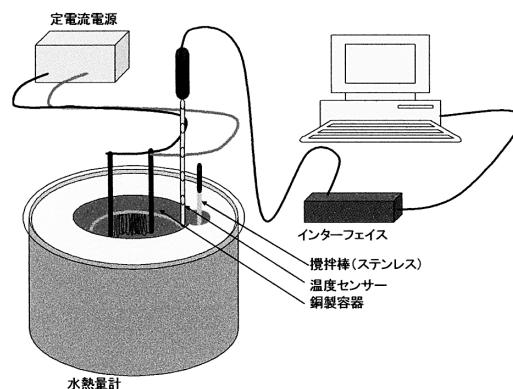


図1 反応熱測定装置の概要

2.2 反応容器の熱容量測定

水 0.2kg を水熱量計に入れ、定電流ヒーターを電圧 5.76V、電流 1.72A の電力 9.91W で加熱し、20分間水の温度変化を温度センサーとパソコンで測定した。

2.3 反応熱の測定

塩酸、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 1 mol/L とし、固体水酸化ナトリウムは 4 g とした。

固体水酸化ナトリウムの水への溶解熱の測定では、水 100mL が入った水熱量計に、固体水酸化ナトリウムを加え温度測定を行った。

水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液の中和反応熱の測定では、水酸化ナトリウム水溶液 50mL が入った水熱量計に、塩酸 50 mL を加え温度測定を行った。

③ 固体水酸化ナトリウムと塩酸水溶液の溶解 + 中和熱の測定では、塩酸 100mL が入った水熱量計に、固体水酸化ナトリウムを加え温度測定を行った。

パソコンへの温度データの取り込みは反応開始 30 秒前には開始し、1 分間に 3 回取り込んだ。反応後、この自動測定を 20 分間継続した。

3. 結果と考察

3.1 温度センサーの被覆と温度測定の感度

2.3 の反応熱の測定では酸性およびアルカリ性溶液中で温度測定を行う必要がある。このためステンレス製温度センサーが溶液と反応しないように、テフロン製熱収縮チューブで被覆した。この被覆したセンサーと被覆無しのセンサーの温度測定の感度を比較した。2種の温度センサーを 60℃、70℃ の湯に浸けた。このとき湯の水面から温度センサーの感知部までの深さを 1.5cm と 6.0cm とし比較した。結果を図2に示した。

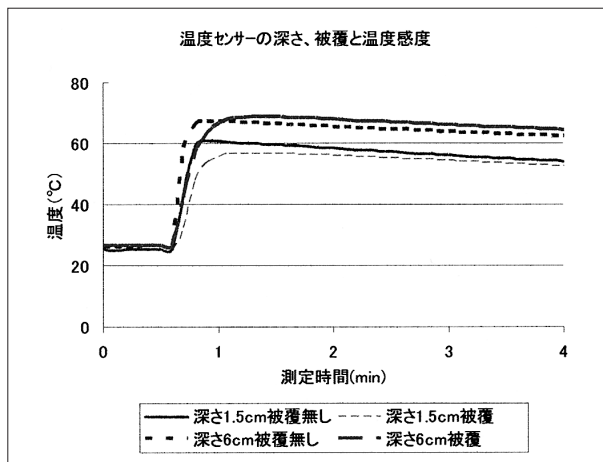


図2 温度センサーの深さ、被覆と感度

温度センサーを被覆した場合、被覆しないセンサーより、温度の立ち上がりは若干遅くなるもののいずれの場合も温度差30℃から50℃に対して、20秒以内でレスポンスすることが分かった。これはガラス製アルコール温度計よりはるかに温度感度が優れており、精度の高い測定が期待される。

湯の水面からの感知部の深さも測定結果に影響しないことが分かり、生徒実験においてもセンサーの位置決めにあまり注意する必要がないことが分かった。以下の実験では被覆したセンサーを用い、深さを1.5cmとした。

3.2 反応容器の熱容量

水 m [kg] を入れた水熱量計内の定電流ヒーターに t 秒間電流を流し、熱エネルギーを発生させ、水熱量計全体の温度を上昇させる。ヒーターに流れる電流を I [A]、電熱線の両端の電位差（電圧）を V [V] に設定する。水を含めた水熱量計の温度変化を ΔT 、水の比熱を C_w [J/kg·K]、水熱量計の熱容量 w とすると、エネルギーの関係は (1) 式で表される。⁴⁾

$$VI t = \Delta T (C_w m + w) \quad (1)$$

水は0.20kg入れ、電圧5.76V、電流1.72Aで電力9.91Wとし、水の比熱を 4.18×10^3 [J/kg·K] とした。電流、電圧は定電流電源装置で調整し、20分間加熱した。温度変化の測定結果を図3に示した。

加熱終了後から約10分間測定を継続したが、その間の温度減少は1℃未満であった。図4に示すポリスチレン製サーモカップの5分の1程度で定量性の高い測定が可能であることが分かった。加熱中の熱損失を含めた温度上昇を見積もるために、加熱終了後から10分間の温度変化の直線で近似し、 T_0 に外挿した。その結果初めの温度 T_1 :18.79℃、加熱終了時の温度 T_2 :32.24℃が得

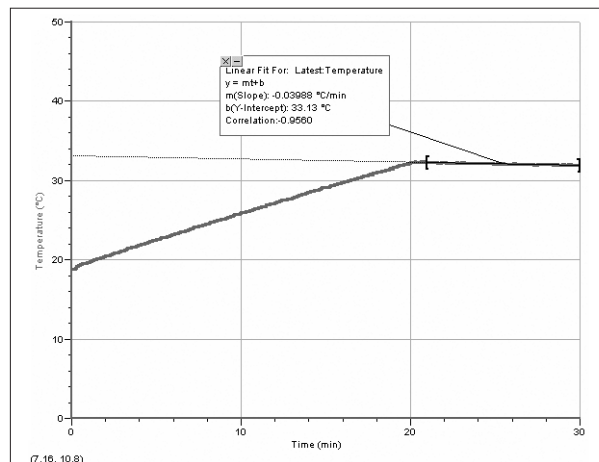


図3 水熱量計中の温度測定

られ、 $\Delta T=13.45$ [K] となった。(1) 式から反応容器の熱容量 $w=47.0$ [J/K] となった。

この熱容量 w は、反応熱 Q の計算において (2) 式のように扱われる。

$$Q = \Delta T (C_{aq} m + w) \quad (2)$$

ただし C_{aq} は水溶液の比熱であるが実際には水の比熱 C_w で近似している。

3.3 サーモカップの熱容量測定

ヘスの法則の検証実験で広く用いられているポリスチレン製サーモカップの熱容量を測定した。

サーモカップ（容量100ml）に水は0.10kg入れ、電圧5.60V、電流1.73Aで電力9.69Wとし、水の比熱を 4.18×10^3 [J/kg·K] とした。電流、電圧は定電流電源装置で調整し、20分間加熱した。温度変化の測定結果を図4に示した。

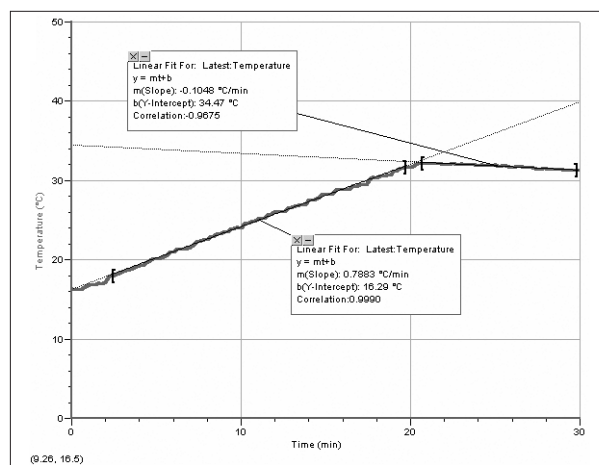


図4 サーモカップ中の温度測定

10Wで20分間加熱した場合、水熱量計では200 gの水が13.5℃温度上昇したが、サーモカップでは100 gの水が18℃しか温度上昇しなかった。これは見かけ上、サーモカップの熱容量が水熱量計より大きいことを示す。(1)式からサーモカップの熱容量を求めた結果223 [J/K] という値となり水熱量計の約5倍であった。また、加熱終了後の温度低下も大きく、サーモカップ表面からも熱が逃げていることが分かった。

サーモカップの熱容量と熱損失を温度センサーとパソコンを用いて簡便に測定できることが確かめられた。今後、サーモカップを用いた定量的なヘスの法則の検証実験も期待される。

本研究では、熱容量と熱の損失の小さい水熱量計で反応熱を測定することとした。

3.4 水熱量計とセンサーを用いた反応熱の測定とヘスの法則の検証

教科書等で紹介されているヘスの法則の検証実験教材では、3.2で行った反応容器の熱容量の測定は行わないのが一般的である。そこで反応容器の熱容量の補正を行わない場合 (a) と3.2で得られた熱容量の補正を行った場合 (b) を比較した。

なお、反応熱の測定においては反応溶液が20℃以上昇温する場合がある。このときの反応熱が反応溶液の蒸発熱として消費されないよう T_1 , T_2 を低くする必要がある。そこであらかじめ水酸化ナトリウム水溶液と塩酸は冷蔵庫中で冷却した後、反応熱の測定に使用した。

以下の3種の反応熱をそれぞれ測定し、結果を図5から7に示す。

- ① 固体水酸化ナトリウムの水への溶解熱
- ② 水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液の中和反応熱
- ③ 固体水酸化ナトリウムと塩酸水溶液の溶解 + 中和熱

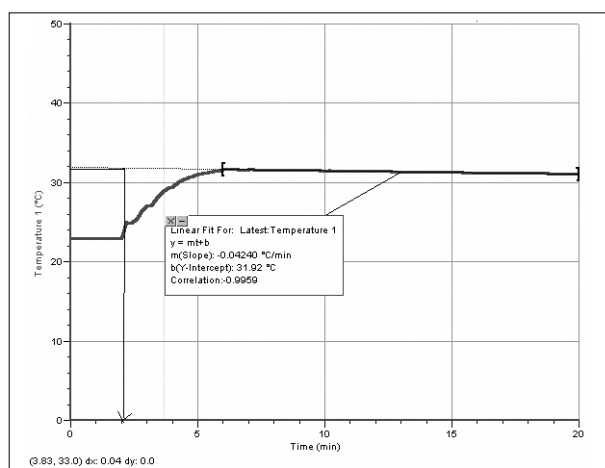


図5 溶解熱の測定

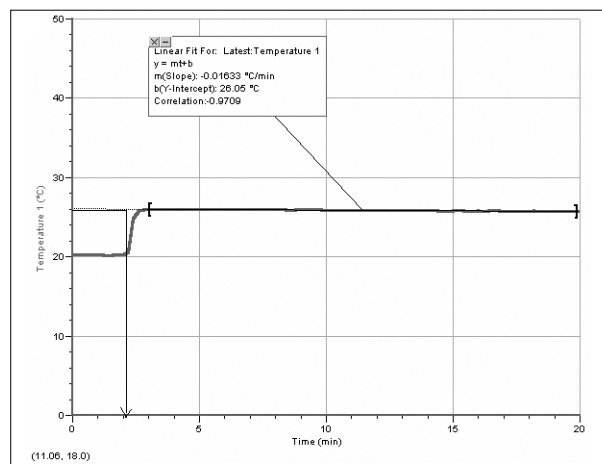


図6 中和反応熱の測定

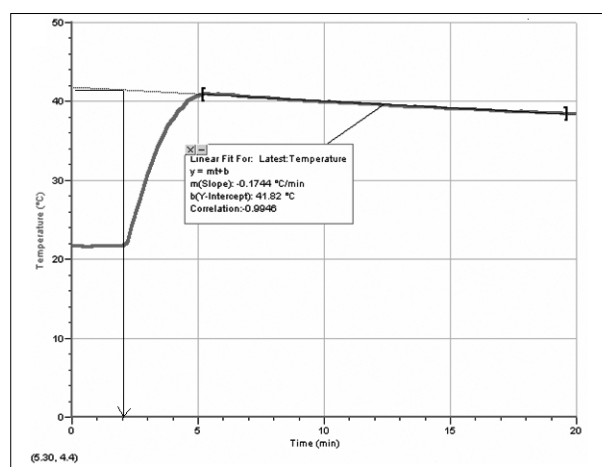


図7 溶解熱+中和反応熱の測定

それぞれの図から得られた直線領域を一次関数でグラフフィッティングし、反応開始時に外挿し T_2 を求めた。結果は表1にまとめた。

表1 グラフフィッティングによる T_2 の決定

	一次関数	T_2
溶解	$T=31.92-0.04240 \times t$	31.84
中和	$T=26.05-0.01633 \times t$	26.02
溶解と中和	$T=41.82-0.1744 \times t$	41.47

(反応開始は測定開始後約2分でグラフ中の↓で示した。)

(a) 反応熱を反応容器の熱容量補正なしで求めた場合 反応開始時の温度 T_1 と外挿法の結果から得られた T_2 を用いて (3) 式によって反応熱 Q を求め、それぞれの反応におけるモル熱量に換算し、文献値と比較した (表2)。

$$Q = \Delta T C_{aq} m \quad (3)$$

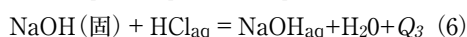
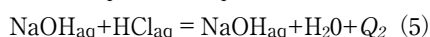


表2 反応熱の測定結果 (a)

	測定値(kJ/mol)	文献値(kJ/mol)
溶解熱 Q_1	39.95	44.52
中和熱 Q_2	50.49	56.40
溶解熱と中和熱 Q_3	91.05	100.92

測定されたモル熱量は文献値⁴⁾より下回っていたが、水熱量計を用いることでその減少割合を10%程度に抑えることができた。反応熱の測定において物理実験装置の水熱量計を用いることは有効であることが分かった。

(4) から (6) の反応熱は以下のようなエネルギー図の関係となる。

NaOH(固) + HCl _{aq}	
↓ 溶解熱 Q_1	溶解熱と中和熱
NaOH _{aq} + HCl _{aq}	↓ Q_3
↓ 中和熱 Q_2	
NaCl _{aq} + H ₂ O	

ヘスの法則によると、反応熱は変化する前の状態と変化した後の状態だけで決まり、その変化の経路には無関係であるので(7)式が成り立つと予想される。

$$Q_3 = Q_1 + Q_2 \quad (7)$$

表2から $Q_1 + Q_2$ は91.34kJ/molとなり Q_3 の値91.05kJ/molと一致した。

それぞれの反応熱は文献値より10%程度小さい値であったが、(a)の方法でヘスの法則を理解させる実験教材としては有用であることが確かめられた。このような背景により教科書の実験例では、ヘスの法則は形式的に成り立つことが示されているが、各反応熱は文献値より小さく記載される場合もある。

(b) 反応熱を反応容器の熱容量で補正して求めた場合 反応開始時の温度 T_1 と外挿法を使用し得られた T_2 を用いて (2) 式によって反応熱 Q を求め、それぞれの反応におけるモル熱量に換算し、文献値と比較した。(表3)。

表3 反応熱の測定結果 (b)

	測定値(kJ/mol)	文献値(kJ/mol)
溶解熱 Q_1	44.28	44.52
中和熱 Q_2	56.06	56.40
溶解熱と中和熱 Q_3	100.91	100.92

表3から $Q_1 + Q_2$ は99.41kJ/molとなり Q_3 の測定値98.61kJ/molと一致した。

また、今回のヘスの法則の検証実験における誤差について、次式で評価し検証方法 (a) と (b) で比較した(表4)。

$$\Delta Q = Q_3 - (Q_1 + Q_2)$$

$$\text{相対誤差}(\%) = \Delta Q / 100.92 [\text{kJ/mol}] \times 100$$

表4 ヘスの法則の検証実験における誤差の比較

	(a)	(b)
ΔQ	0.61kJ/mol	0.58kJ/mol
相対誤差	0.60%	0.57%

ヘスの法則からの予想では $\Delta Q = 0$ となることが期待されるが、検証方法 (a), (b) とも1kJ/mol未満で相対誤差も1%未満で正確な検証実験が行われたことが確かめられた。

4. 結論と今後の課題

ステンレス製温度センサーによる温度測定の高感度化と熱の損失が小さい水熱量計を反応容器を用いることで、反応熱による水溶液の温度上昇を正確かつ簡便に測定することができた。

得られたデータのグラフフィッティングによる精度の高い外挿法により反応容器の熱容量と反応熱を算出できた。得られた反応熱は文献値と相対誤差1%以内で一致した。このことにより、反応熱を正確に比較することができ、さらに教科書等のエネルギー図を参考にすることで、生徒がヘスの法則を容易に理解することができると期待される。

水熱量計は、もともと熱容量と熱の損失が小さく設計されている。このため反応容器の熱容量測定なしでも形式的にヘスの法則を検証できることを示した。

一方教科書で紹介されている実験教材で用いられているサーモカップは熱容量と熱の損失が大きいが、温度センサーによる熱容量の測定を行うことで、水熱量計なしでも、ヘスの法則の検証実験の教材化の可能性を示した。しかしながら、反応熱の実験は温度変化の大きさや温度上昇の勢いを数値で観察できることが、生徒にとって大

切な事である。できれば熱容量が小さく、熱が漏れにくい反応容器を準備したうえで実験を行いたい。

今後、ワークシートの作成と、学校現場での実践を通して、実験の過程での情報の収集、計測・制御、結果の集計・処理において、センサーやコンピュータを活用した実験教材としての完成度を高めたい。

参考文献

- 1) 文部省1999年3月29日告示, 高等学校学習指導要領, 第2章各教科, 第5節理科, 第3隸各教科にわたる指導計画の作成と内容の取扱い(3)
- 2) 文部省1991年5月, 中学校学習指導資料, 「指導計画の作成と学習指導の工夫」, 第3章第2節「観察, 実験の過程でのコンピューター等の利用」
- 3) 村井亮人, 2004年4月, 「パソコンとセンサーを活用した蒸気圧測定による物質の状態変化に関する探求活動」, 秋田大学教育文化学部教育実践研究紀要P111~116
- 4) 秋田大学工学資源学部「基礎物理実験」
- 5) 日本化学会編, 1993年9月30日発行, 改訂4版化学便覧基礎編Ⅱ, 丸善株式会社

Summary

This article reports to of improvement in experimental teaching materials.

It is common to claim that the teaching of additively of heats of reaction:Hess's Law is extremely difficult due to quantitative dealing

One of the reaction is the same as the combination on the other two reactions. Therefore, according to Hess's Law, the heat of reaction of one reaction should be equal to the sum of the heats of reaction for the other two.

But, experimental values have error and, Hess's Law is not exactly approved.

Because of the use of a thermo-cup the heat of reaction leaks from reaction vessel.

However, satisfactory results are obtained with CBL technology and measurement heat capacity of reaction vessel.

Key Word: Heat of reaction, Hess' s Law, the Sensor, heat capacity, CBL